

Fuel cell membrane-electrode unit production

Publication number: DE19747443

Publication date: 1999-01-28

Inventor: BUSENBENDER ILONA (DE); KELS THORSTEN (DE)

Applicant: KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH (DE)

Classification:

- **international:** *H01M2/16; H01M4/88; H01M2/16; H01M4/88;* (IPC1-7):
H01M4/88

- **European:** H01M2/16E; H01M4/88

Application number: DE19971047443 19971028

Priority number(s): DE19971047443 19971028

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19747443

Production of a membrane-electrode unit is carried out by (a) placing a membrane on a smooth support and placing or adhering spacers at the membrane regions which are not to be coated with electrode material; (b) uniformly spreading a paste of electrolyte material particles and a liquid (preferably water) on the membrane; (c) drying the paste while controlling the vapour pressure of the paste liquid, such that drying occurs at more than 10 mins. per 10 μ m of layer thickness, and controlling the drying temperature at \sim 41 deg C below the atmospheric pressure boiling point of the liquid; and then (d) sintering the paste and removing the spacers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 197 47 443 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:
H 01 M 4/88

DE 197 47 443 C 1

⑯ Aktenzeichen: 197 47 443.8-45
⑯ Anmeldetag: 28. 10. 97
⑯ Offenlegungstag: -
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 1. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber: Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE	⑯ Erfinder: Busenbender, Ilona, 52064 Aachen, DE; Kels, Thorsten, 71229 Leonberg, DE
	⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 1 96 35 556 C1 DE 44 19 383 A1 DE 41 38 273 A1

⑯ Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit
⑯ Erfindungsgemäß wird eine (Polymer-Elektrolyt-)Membran auf eine glatte Unterlage, so zum Beispiel auf eine Glasplatte aufgelegt. Abstandshalter werden an den Stellen der Membran aufgeklebt oder aufgelegt, die nicht mit Elektrodenmaterial beschichtet werden sollen. Aus dem Elektrodenmaterial wird eine Paste hergestellt. Die Paste wird mittels eines Rakels auf der Membran gleichmäßig verteilt. Anschließend wird getrocknet, gesintert und gepreßt. Verfahrensgemäß wird eine Elektrode unmittelbar auf der Membran hergestellt. Auch wird auf einfache Weise ein Bereich der Membran definiert frei von Elektrodenmaterial gehalten. So läßt sich zumindest ein Arbeitsschritt gegenüber dem Stand der Technik einsparen, bei dem eine fertige Elektrode auf eine Membran gepreßt wird. Ferner hat sich gezeigt, daß das Verfahren reproduzierbare Ergebnisse zu läßt. Die Dicke der Abstandhalter legen die Dicke der Elektroden fest. Abstandhalter können selbstklebend sein.

DE 197 47 443 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Binheit für Brennstoffzellen.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die SOFC-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1.

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80°C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten, der hier als Membran vorliegt, und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer elektrischer Leistungen durch verbindende Elemente elektrisch und mechanisch miteinander verbunden. Ein Beispiel für ein solches verbindendes Element stellt die aus DE 44 10 711 C1 bekannte bipolare Platte dar. Mittels bipolarer Platten entstehen übereinander gestapelte, elektrisch in Serie geschaltete Brennstoffzellen. Diese Anordnung wird Brennstoffzellenstapel genannt.

Eine bipolare Platte grenzt regelmäßig unmittelbar an die Membran in einer PEM-Brennstoffzelle an. Entsprechend ist die Membran an diesen Stellen nicht mit Elektroden belegt.

Aus der Druckschrift DE 44 19 383 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode bekannt, bei dem eine Membran mit einer Paste, die aus einem Elektroden/Katalysatormaterial und einer disperdierenden Flüssigkeit hergestellt ist, beschichtet wird. Die Beschichtung erfolgt unter Aussparung bestimmter Bereiche, die durch eine Maskierung geschützt werden.

Aus der Druckschrift DE 41 38 273 A1 geht ein Verfahren zur Beschichtung keramischer Körper hervor, bei der sich der Beschichtung üblicherweise ein Sinterungsschritt anschließt.

Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen 197 05 468.4-45 ist bekannt, fertige Elektroden mittels Ultraschall auf eine Membran aufzuschweißen. Hieraus ist ferner bekannt, daß bei konventionellen Herstellungsverfahren fertige Elektroden durch Heißpressen auf die Membran aufgebracht werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines einfachen, schnellen Herstellungsverfahrens für Membran-Elektroden-Einheiten.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst.

Anspruchsgemäß wird eine (Polymer-Elektrolyt-)Membran auf eine glatte Unterlage, so zum Beispiel auf eine Glasplatte aufgelegt. Abstandhalter werden an den Stellen der Membran aufgeklebt oder aufgelegt, die nicht mit Elektrodenmaterial beschichtet werden sollen. Aus dem Elektrodenmaterial wird eine Paste hergestellt. Die Paste wird mittels eines Rakels auf der Membran gleichmäßig verteilt.

Ein Rakel kann eine Art Spachtel sein. Im Prinzip ist die Form und das Material, aus dem ein Rakel besteht, unwichtig. Wesentlich ist lediglich eine gerade Kante des Rakels an der zu beschichtenden Seite. Ein Rundstab kann ebenfalls einen Rakel darstellen.

Anschließend wird getrocknet und gesintert. Die Verbindung zwischen der Elektrode und der Membran kann durch

Pressen, zum Beispiel unmittelbar im Anschluß an den Sinterschritt, weiter verbessert werden.

Verfahrensgemäß entsteht eine poröse Elektrode unmittelbar auf der Membran. Auch wird auf einfache Weise ein Bereich der Membran definiert frei von Elektrodenmaterial gehalten.

Im Vergleich zum eingangs genannten Stand der Technik wird also nicht zunächst eine poröse Elektrode separat hergestellt und anschließend mit der Membran verbunden. Ferner hat sich gezeigt, daß das Verfahren reproduzierbare Ergebnisse zuläßt. Die Dicke der Abstandhalter legen die Dicke der Elektroden fest. Abstandhalter können selbstklebend sein.

Unter Paste wird eine streichbare Masse verstanden. Diese besteht aus Partikeln und aus einer Flüssigkeit.

Die Partikel der Paste bestehen aus dem Stoff, aus dem die herzustellende poröse Schicht bestehen soll. Also werden z. B. zur Herstellung einer porösen, aus Katalysatormaterial bestehenden Schicht aus Katalysatormaterial (zum Beispiel Platin oder Platin-Ruthenium) bestehende Partikel eingesetzt. Der Durchmesser der Partikel beträgt vorzugsweise 0,1-1000 nm.

Als Flüssigkeit wird zur Herstellung der Paste vorzugsweise Wasser eingesetzt. Toluol, Benzol, Methanol, Ethanol, Säuren, Laugen, Aldehyde, Ketone, Ether, Alkane, Alkene, Alkine, Amine, Amide, Alkohole, Aromaten, (Hetero-)cyclische Verbindungen sind ebenfalls geeignet.

Die auf der Membran aufgebrachte Paste wird in dampfhaltiger Atmosphäre getrocknet, wobei der Dampf aus der in der Paste verwendeten Flüssigkeit gebildet wird.

Unter Dampf ist ein Gas zu verstehen, das nicht allzu weit vom Zustand der Sättigung, also vom Verflüssigungsbereich entfernt ist. Ein Dampf im Sinne der Erfindung liegt insbesondere dann vor, wenn ein Trocknungsvorgang bei vorgegebener Trocknungstemperatur aufgrund des herrschenden Umgebungs dampfes 10 Minuten und länger pro 10 µm Schichtdicke dauert.

Dies fördert die Entstehung von Poren in der aufgerakelten Schicht.

Die Angabe bezüglich der Schichtdicke bezieht sich auf die poröse Schicht nach Sinterung. Beträgt die Schichtdicke nach Sinterung z. B. 20 µm, so sollte die durch den Sättigungsgrad des Dampfes gesteuerte Trocknungszeit wenigstens 20 Minuten betragen. Die Porosität steigt mit zunehmender Zeit, die für den Trocknungsvorgang benötigt wird.

In einer verbesserten Ausführungsform beträgt daher die Trocknungszeit wenigstens 30 Minuten – vorzugsweise 2 Stunden – pro 10 µm Schichtdicke.

Eine Membran wurde auf eine Glasplatte gelegt und mit ca. 10 µm dicken selbstklebenden Abstandhaltern belegt. Eine aus 15 g Platin und 10 ml Wasser bestehende Paste wurde auf die Membran aufgerakelt. Bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit nahe der Sättigungsgrenze wurde bei Temperaturen zwischen 10-59°C bis zu 200 Stunden lang getrocknet. Anschließend wurde in Luft für 15 min bei 130°C gesintert. Die auf der Membran hergestellte Elektrode wurde anschließend auf die Membran gepreßt. Die Abstandhalter können beispielsweise nach dem Rakeln und vor dem Trocknen entfernt werden.

Es wurde verfahrensgemäß im Gegensatz zum Trocknen an Luft bei Raumtemperatur und Umgebungsfeuchte, d. h. bei vergleichsweise geringer relativer Luftfeuchtigkeit, eine hochporöse Schicht mit rauher Oberfläche erhalten.

Durch Verkleinerung der Größe der Platinpartikel in der Paste konnte die Rauigkeit der Schicht noch weiter gesteigert werden. Gleichermaßen galt für Pasten, die aus anderen Materialien hergestellt wurden. In allen Fällen erwies sich die Trocknung in einer dampfhaltigen Atmosphäre nahe dem

Sättigungszustand als vorteilhaft. Je größer die relative Feuchtigkeit war, desto poröser waren die verfahrensgemäß hergestellten Schichten.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Herstellen einer Membran-Elektroden-Einheit mit den Schritten:
 - a) eine Membran wird auf eine glatte Unterlage aufgelegt, 10
 - b) Abstandhalter werden an den Stellen der Membran aufgeklebt oder aufgelegt, die nicht mit Elektrodenmaterial beschichtet werden sollen,
 - c) aus aus Elektrodenmaterial bestehenden Partikeln und einer Flüssigkeit wird eine Paste hergestellt, 15
 - d) die Paste wird mittels eines Rakels auf der Membran gleichmäßig verteilt,
 - e) Trocknung der aufgebrachten Paste in dampfförmiger Atmosphäre, wobei der Dampf aus der in der Paste verwendeten Flüssigkeit gebildet wird, 20
 - f) der Dampfdruck wird derart eingestellt, daß bei der während der Trocknung herrschenden Temperatur länger als 10 Minuten pro 10 µm Schichtdicke getrocknet wird, 25
 - g) die Temperaturen während des Trocknens liegen mindestens 41°C unterhalb der Siedetemperatur der Flüssigkeit bei Atmosphärendruck
 - h) Sinterung der getrockneten, auf dem Substrat befindlichen Paste 30
 - i) Entfernung der Abstandhalter.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser als in der Paste befindliche Flüssigkeit verwendet wird. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -